

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭58-176267

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 D 11/00  
 11/16

識別記号 101  
 庁内整理番号 6770-4 J  
 6770-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月15日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 記録液

① 特 願 昭57-57992  
 ② 出 願 昭57(1982)4月9日  
 ③ 発明者 小池祥司  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ④ 発明者 荒井一栄  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ⑤ 発明者 佐藤知子  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内

⑥ 発明者 横山靖正  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ⑦ 発明者 小林正恒  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ⑧ 発明者 栄田毅  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号キヤノン株式会社内  
 ⑨ 出願人 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番  
 2号  
 ⑩ 代理人 弁理士 若林忠

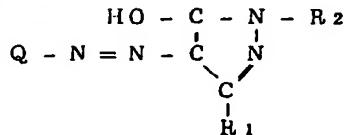
明細書

1. 発明の名称

記録液

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式



で表わされる化合物と、クロム、銅、コバルト、ニッケルから成る群より選ばれたイオンとの錯塩を含有することを特徴とする記録液。

但し、式中、Qは任意の置換基で置換されてよいフェニル、若しくはナフチル基を表わし、R<sub>1</sub>は水素、炭素原子数が1~4のアルキル基またはフェニル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素、炭素原子数が1~4のアルキル基または任意の置換基で置換されてよいフェニル若しくはジフェニルスルホン基を表わす。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、筆記用具あるいは記録ヘッドのオリ

フイスから液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット方式、等に熱エネルギーを利用してインクジェット方式に使用するのに好適な記録液に関する。

従来から紙などの記録部材に記録を行う筆記用具（万年筆・フェルトペン等）には、インクとして各種の染料を水または他の有機溶剤に溶解させたものが使用されている。

また、ピエゾ振動子による振動あるいは高電圧印加による静電引力などにより、記録ヘッド内の液体を吐出させて記録を行なう所謂インクジェット方式に於いても、各種染料を水または有機溶剤などに溶解させたインクを使用することが知られている。しかし、一般の文具用のインクに比べるとインクジェット用のインクには、多くの特性で一層厳格な条件が要求される。

インクジェット記録法は、騒音の発生が少なく、普通紙に対して特別の定着処理を要することなく、高速記録あるいはカラー記録が行なえるものであり、種々のタイプのものが活発に研究されている。

この種の記録方式では、いずれにおいても使用されるインクの特性として、粘度、表面張力等の物性値が適正な範囲にあること、溶解物の溶解安定性が高く微細なオリフィスを目詰りさせないこと、充分に高い濃度の記録画像を与えること、保存中に物性値の変化あるいは固形分の析出が生じないことなどが要求される。更に上記の特性に加え、記録部材の種類に制限されずに記録が行なえること、定着速度が大きいこと、耐水性、耐溶剤性（特に耐アルコール性）、耐光性、耐摩耗性に優れていること、解像度に優れた画像を与えることなどの性質も要求されている。

インクジェット記録法の中でも、例えば特開昭54-51837号に開示された方法は、熱エネルギーを作用させて液滴吐出の原動力を得るという点に於いて他の方法とは大きく異なっている。すなわち、この方法に於いては、供給記録信号に応じて記録ヘッド部に熱エネルギーを発生させ、該熱エネルギーの作用を受けた記録液に気泡の発生、生長、消滅が瞬時に生じ、それに伴う記録液の圧

力エネルギーの変化によつて記録ヘッド部先端のオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行う。この記録方法は所謂オンデマンド方式の記録に対して極めて有効であることに加え、記録ヘッド部を高密度マルチオリフィス化して、フルラインタイプの記録操作が容易に実現できるため、高解像度の画像を高速で得られるという利点を有している。

しかしながら、この記録方法に於いては熱エネルギーが記録液に対して直接加えられ、特に気泡発生部に於いては瞬時に250°Cを越える温度に達する。したがつて、長時間に亘る連続記録性あるいは長期間の記録休止後の吐出安定性を満足させるための記録液特性としては、前記一般的なインクジェット用インク特性に加え、特に熱的に溶解安定性が高くオリフィスの目詰りを生じないこと、熱的にインクの色調に変化が生じないことなどの他の特性が加重して要求される。しかしこれら全ての特性を満たす記録液は從来知られていないかつた。

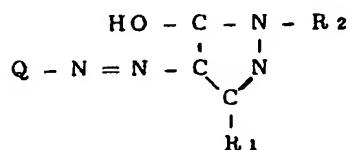
本発明の目的は、フェルトペンなどの筆記用具

用およびインクジェット記録用の記録液を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に熱エネルギーを利用するインクジェット記録用の記録液で、記録ヘッドの寿命を延ばしつつ長時間に亘る記録安定性の高い記録液を提供することにある。

上記および他の目的は以下の本発明によつて達成される。

すなわち本発明は、下記一般式



で表わされる化合物と、クロム、銅、コバルト、ニッケルから成る群より選ばれたイオンとの錯塩を含有することを特徴とする記録液である。

但し、式中、Qは任意の置換基で置換されてよいフェニル若しくはナフチル基を表わし、R<sub>1</sub>は水素、炭素原子数が1~4のアルキル基またはフ

エニル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素、炭素原子数が1~4のアルキル基または任意の置換基で置換されてよいフェニル若しくはジフェニルスルホン基を表わす。

クロムなどのイオンと錯塩を形成する上記一般式で表わされる化合物中、好ましい化合物はその分子中に存在する少なくとも一つの芳香族環が少なくとも一つのOH基、SO<sub>3</sub>M基、COOM基またはNH<sub>2</sub>基を有するものである。ここでMはアルカリ金属、アンモニウムおよびアミン類から選ばれる塩基を示す。また、R<sub>2</sub>がフェニル若しくはジフェニルスルホン基を表わす場合にはそれらの基並びにQ基の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、OH基、SO<sub>3</sub>M基、COOM基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、NHCO-(アルキル)基、SO<sub>2</sub>NHR<sub>1</sub>基、炭素原子数が1~4のアルキル基および炭素原子数が1~4のアルコキシ基があげられる。ここで、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素、アルキル基または置換基を有してもよいフェニル基を示す。

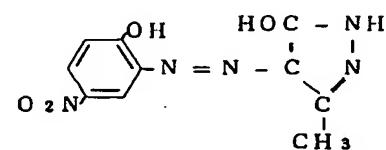
上記化合物と錯塩を形成する金属イオンとしては、クロム、銅、コバルトおよびニッケルがあげられる。錯塩を形成する前記化合物と金属イオンとのモル比は必ずしも 1:1 だけに限られず 2:1 等種々の割合がとられ得る。

本発明の記録液に含有される前記錯塩(染料)は、記録液液媒に対して一般に 10 重量% 以上の溶解性を有し、また低温(-30°C 程度)での溶解安定性も高い。さらに該錯塩はその分子内にアゾ結合(-N=N-)を有する化合物とクロムなどのイオンとの錯塩であるため、記録液が記録ヘッド内の熱作用部において瞬時の 250°C を越える高温に曝され該錯塩が分解したとしても、主にアゾ結合部分で切断が生ずるものと推定される。そして、たとえ分解が生じたとしても、該錯塩からの分解生成物自体が比較的安定であり、かつその多くが SO<sub>3</sub>M 基あるいは OH 基などの親水性の大きい基を有しているため、依然として記録液に対して大きな溶解性を有している。このため長期に亘る連続記録においても記録ヘッド部内に沈積

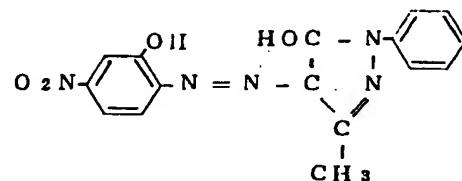
物を生ずることなく安定した記録が可能になる。もちろん、耐候性、耐オゾン性、印字物の耐水性、耐アルコール性、さらには毒性等のインク用染料に要求される他の性能についても十分なものである。

本発明の記録液に含有されるクロムなどのイオンと錯塩を形成する前記一般式の化合物としては、具体的には以下のよう<sup>2</sup>な化学構造の化合物があげられる。

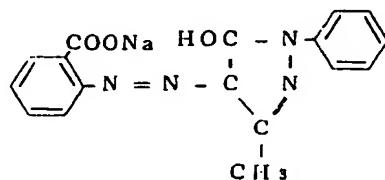
M 1



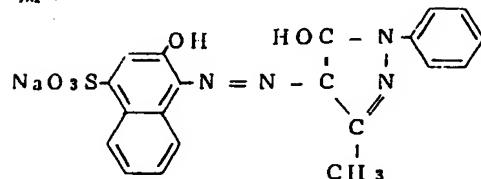
M 2



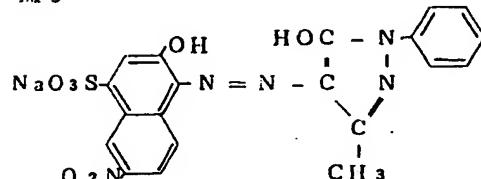
M 3



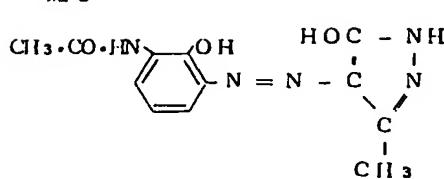
M 4



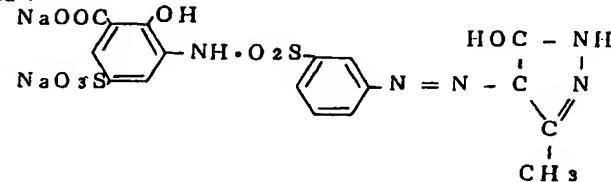
M 5



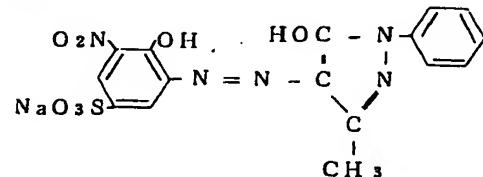
M 6



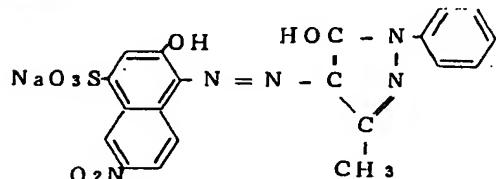
M 7



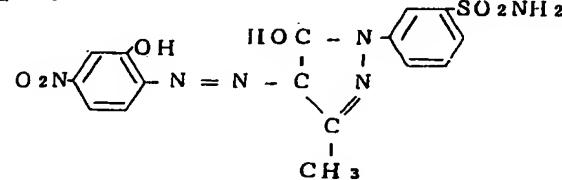
M 8



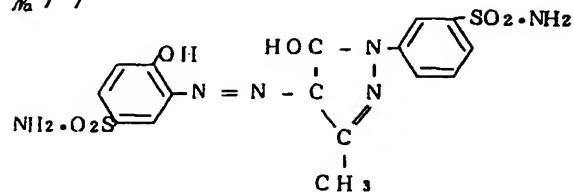
M 9



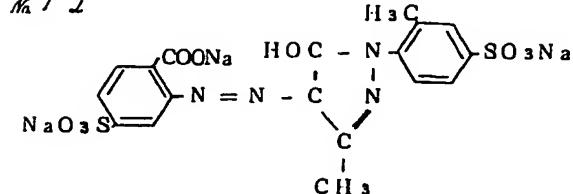
M 10



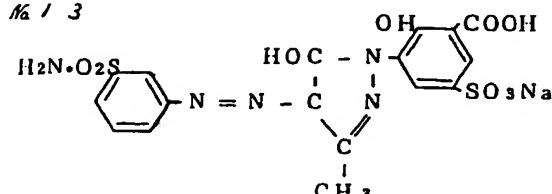
No. 1



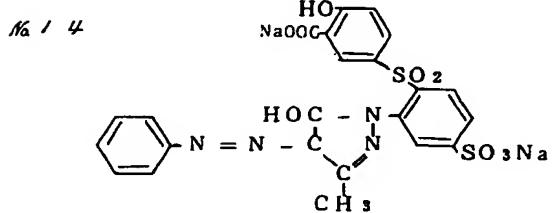
No. 2



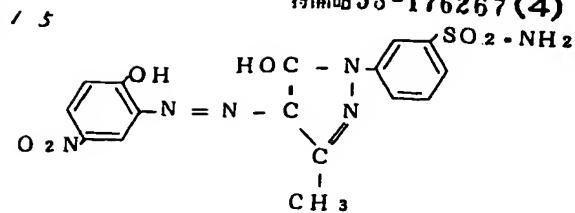
No. 3



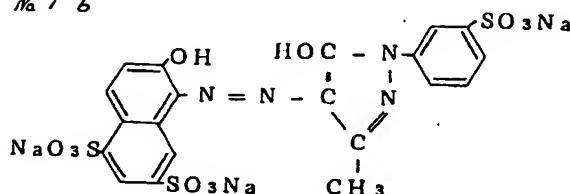
No. 4



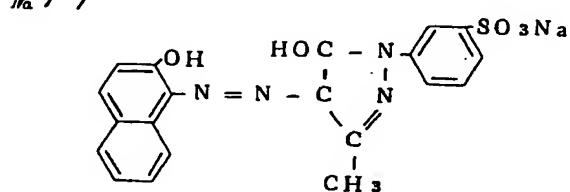
No. 5



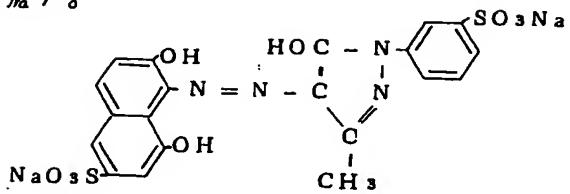
No. 6



No. 7



No. 8



特開昭58-176267(4)

これら化合物のスルホン酸基と結合してスルホン酸塩を形成する塩基としては、より具体的には  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  などのアルカリ金属カチオン、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3^+$  などの第四級アンモニウムカチオンおよび  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  などのアミン類があげられる。

本発明の記録液においては、これら染料が、記録液に対して通常 0.5～20 重量%，好みしくは 0.5～1.5 重量%，より好みしくは 1～10 重量% の濃度で用いられる。該染料はもちろん単独で若しくは 2 種以上を組合わせて、あるいは該染料を必須成分としてこの他に他の直接染料、酸性染料などの各種染料を併用して使用することができる。

本発明の記録液を組成するための液媒体成分としては、水あるいは水と水溶性の各種有機溶剤との混合物が使用される。水溶性の有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルア

ルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数 1～4 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環式ケトン類；ポリエレンクリコール、ポリブロピレンクリコール等のポリアルキレンクリコール類；エチレンクリコール、プロピレンクリコール、ブチレンクリコール、トリエチレンクリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、オクタジクリコール、ヘキシレンクリコール、ジエチレンクリコール等のアルキレン基が 2～6 個の炭素原子を含むアルキレンクリコール類；グリセリン；エチレンクリコールメチルエーテル、ジエチレンクリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンクリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等があげられ

る。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコールのジエチレングリコール、多価アルコールの低級アルキルエーテルのトリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等は、好ましいものである。

記録液中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には記録液全重量に対して重量パーセントで5~95%、好ましくは10~80%、より好ましくは20~50%の範囲内とされる。

この様な成分から調合される本発明の記録液は、筆記具用の記録液あるいは所謂インクジェット記録用の記録液としてそれ自体で記録特性(信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長期間の記録休止後の吐出安定性)保存安定性、記録剤の溶解安定性、記録部材への定着性、あるいは記録画像の耐光性、耐候性、耐水性、耐アルコール性等いずれもバランスのとれた優れたものである。そしてこの様な特性を更に改良するために、従来から知られている各種添加

剤を更に添加含有させても良い。

このような添加剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面強力調整剤；緩衝剤によるPH調整剤等をあげることができる。

記録液を帶電するタイプの記録方法に使用される記録液を調合するためには、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が使用される。また吐出オリフィス先端での保水性向上剤として尿素、チオ尿素が好適に使用される。尚、熱エネルギーの作用によつて記録液を吐出させるタイプの場合には、熱的な物性値(例えば、比熱、熱膨脹係数、熱伝導率等)が調整されることもある。

本発明の記録液を所謂筆記具用の記録液として利用する際には、粘度、種々の材質の記録部材との親和性等を考慮して物性質を調整する必要がある。

本発明を以下の実施例で更に詳細に説明する。

#### 実施例1

熱エネルギーの作用によりインクを飛翔させるインクジェット記録用の記録ヘッドを以下のようにして作成した。まずアルミナ基板上に  $8\text{SiO}_2$  層(下部層)をスパッタリングにより  $5\text{ }\mu\text{m}$  厚に形成し、焼いて発熱抵抗層として  $\text{HfB}_2$  を  $1000\text{ }\text{\AA}$  厚に、さらにアルミニウムを電極として  $3000\text{ }\text{\AA}$  厚に積層した後、選択エッチングによって  $50\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$  の発熱抵抗体パターンを形成した。次に  $8\text{SiO}_2$  層をスパッタリングにより  $3500\text{ }\text{\AA}$  厚に保護層(上部層)として積層して基板上に電気・熱変換体を形成した後、幅  $50\text{ }\mu\text{m} \times$  深さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  の溝を刻んだガラス板を溝と発熱抵抗体が合致するよう接合した。引続いて発熱抵抗体の先端とオリフィスの距離が  $250\text{ }\mu\text{m}$  になるようオリフィス端面を研磨して記録ヘッドを作成した。

一方、記録液は、前出の $\text{N}_1$ の化学構造式を有する染料を用いて、下記の配合にしたがつて作成した。

一方、記録液は、前出の $\text{N}_1$ の化学構造式を有する化合物とクロムイオンから成る染料を用いて、下記の配合にしたがつて作成した。

構造式 $\text{N}_1$ の化合物に基づく染料	3重量部
ジエチレングリコール	25
$\text{N}$ -メチル-2-ビロリドン	20
水	52

上記の配合各成分は、容器の中で充分混合溶解し、孔径  $1\text{ }\mu\text{m}$  のテフロンフィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプを用いて脱気処理して記録液とした。

この記録液を前記の記録ヘッドに供給し、連続印字試験を実施した。記録ヘッドへは、 $10\text{ }\mu\text{sec}$ 、 $40\text{ V}$  の矩形電圧パルス印字信号を  $500\text{ }\mu\text{sec}$  の周期で連続的に加えた。この結果、該記録液は $150$  時間の連続記録に十分耐え得るものであつた。

#### 実施例2~15

染料の種類および染料の配合量を代えたことを除き実施例1と同様にして記録液を作成した。こ

表

実施例 番号	染 料*		配合量 (重量部)	耐久時間 (hr)
	1/10	金属イオン		
2	2	クロム	4	120
3	3	〃	4	130
4	4	〃	4	125
5	5	〃	5	120
6	6	〃	4	130
7	7	〃	4	135
8	8	〃	4	125
9	9	銅	4	125
10	10	〃	5	125
11	11	コバルト	5	120
12	12	〃	4	125
13	13	ニッケル	4	125
14	14	〃	4	140
15	15	〃	5	125

\* 前出の化合物の1/10をそのまま染料(錯塩)の1/10とした。

これら記録液を用いて実施例1と同様な150時間の連続印字試験を実施した。但し、印字信号は350μsecの周期で加えた。これら試験における耐久時間を表1に示す。なお、耐久時間はインクの飛翔が不安定になり、パルス信号に応じた記録ができなくなり始めた時間をもつて耐久時間とした。